

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
4 juillet 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/051367 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **A61K 7/06**,  
7/48, 7/13

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/04075

(22) Date de dépôt international :  
19 décembre 2001 (19.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/16949 22 décembre 2000 (22.12.2000) FR  
01/00326 11 janvier 2001 (11.01.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**L'OREAL** [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :  
**KRAVTCHENKO, Sylvain** [FR/FR]; 20, rue Tintoret,  
F-92600 Asnieres (FR). **LAGRANGE, Alain** [FR/FR]; 5,  
rue de Monttry, F-77770 Coupvray (FR).

(74) Mandataire : **BOURDEAU, Françoise**; L'Oréal/D.P.I., 6,  
rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATINOUS FIBRES BASED ON AMPHIPHILIC POLYMERS OF AT LEAST AN ETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMER WITH SULPHONIC GROUP AND COMPRISING A HYDROPHOBIC PART

(54) Titre : COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES A BASE DE POLYMERES AMPHIPHILIES D'AU MOINS UN MONOMERE A INSATURATION ETHYLENIQUE A GROUPEMENT SULFONIQUE ET COMPORTANT UNE PARTIE HYDROPHOBE

(57) Abstract: The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratinous fibres, in particular for human keratinous fibres and more particularly hair, comprising, in a medium suited for dyeing, at least an oxidation dyeing agent, and also at least an amphiphilic polymer including at least an ethylenically unsaturated monomer with a sulphonic group, in free form or partly or completely neutralised and further at least a hydrophobic part. The invention also concerns dyeing methods and devices using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et en outre au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe. L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

BEST AVAILABLE COPY

WO 02/051367 A1

**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES A  
BASE DE POLYMERES AMPHIPHILES D'AU MOINS UN MONOMERE A  
INSATURATION ETHYLENIQUE A GROUPEMENT SULFONIQUE  
ET COMPORTANT UNE PARTIE HYDROPHOBE**

5

La présente invention concerne une composition de teinture d'oxydation des fibres  
kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des  
cheveux, comprenant au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère  
10 amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement  
sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au  
moins une partie hydrophobe.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec  
15 des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation,  
généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier des ortho- ou para-  
phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.

Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas  
20 colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents  
oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces  
composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur  
elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des  
composés modificateurs de coloration, ou "coupleurs", qui sont généralement présents  
25 dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés  
plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des  
métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les "bases  
30 d'oxydation" et d'autre part par les "coupleurs", permet l'obtention d'une palette très riche  
en coloris.

Pour localiser le produit de coloration d'oxydation à l'application sur les cheveux afin qu'il  
ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre, on a  
35 jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que l'acide polyacrylique  
réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, certains polyuréthanes, les cires ou encore à des

mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis, engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents tensio-actifs.

- 5 Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-dessus ne permettaient pas d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques de faibles sélectivités et de bonnes ténacités tout en assurant un bon état cosmétique à la chevelure traitée. Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions tinctoriales  
10 de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

- Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de teinture  
15 d'oxydation prêtes à l'emploi qui ne coulent pas et restent donc bien localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques (lumineuses) avec de faibles sélectivités et de bonnes ténacités vis à vis des agents chimiques (shampooing, permanentes ...) ou naturels (lumière, transpiration ...) tout en apportant aux cheveux de bonnes propriétés cosmétiques, si on introduit (i) soit dans la  
20 composition contenant le ou les colorants d'oxydation et éventuellement le ou les coupleurs [ou composition A], soit (ii) dans la composition oxydante [ou composition B], ou (iii) dans les deux compositions à la fois, une quantité efficace d'un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au  
25 moins une partie hydrophobe.

La demanderesse a constaté en outre que les mélanges des compositions colorantes avec les oxydants sont facilités par la présence des polymères amphiphiles selon l'invention.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

30

- La présente invention a ainsi pour objet une composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, et en particulier les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, qui est caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un  
35 polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques qui comprend au moins un colorant d'oxydation, au moins un agent oxydant et au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou  
5 totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.

Par "composition prête à l'emploi", on entend, au sens de l'invention, la composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou plusieurs compositions.

10

L'invention vise également un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres au moins une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin,  
15 neutre ou acide, à l'aide d'une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au  
20 moins une partie hydrophobe, étant présent dans la composition colorante ou dans la composition oxydante ou dans chacune des deux compositions.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou « kits » à plusieurs compartiments.

25 Un dispositif à 2 compartiments selon l'invention comprend un compartiment renfermant une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et un autre compartiment renfermant une composition oxydante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, le polymère amphiphile selon l'invention étant présent dans la composition colorante ou la  
30 composition oxydante, ou dans chacune des deux compositions.

Un autre dispositif, à 3 compartiments selon l'invention, comprend un premier compartiment renfermant une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, un deuxième compartiment  
35 renfermant une composition oxydante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins un agent oxydant, et un troisième compartiment renfermant une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un

polymère amphiphile selon l'invention décrit ci-dessus, la composition colorante et/ou la composition oxydante pouvant également comprendre un polymère amphiphile selon l'invention.

5

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

#### Polymères amphiphiles selon l'invention

- 10 Les polymères conformes à l'invention sont des polymères amphiphiles comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe.

- On entend par polymère amphiphile, tout polymère comportant à la fois une partie  
15 hydrophile et une partie hydrophobe et notamment une chaîne grasse.

- La partie hydrophobe présente dans les polymères de l'invention comporte de préférence de 6 à 50 atomes de carbone, plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement encore de 6 à 18 atomes de carbone, et plus particulièrement de 12 à  
20 18 atomes de carbone.

- De façon préférentielle, les polymères conformes à l'invention sont neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniacque) ou une base organique telle que la mono-, di- ou tri-éthanolamine, un  
25 aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et les mélanges de ces composés.

- Les polymères amphiphiles conformes à l'invention ont généralement un poids moléculaire moyen en nombre allant de 1000 à 20 000 000 g/mole, de préférence allant  
30 de 20 000 à 5 000 000 et plus préférentiellement encore de 100 000 à 1 500 000 g/mole.

Les polymères amphiphiles selon l'invention peuvent être réticulés ou non-réticulés.

De préférence, on choisit des polymères amphiphiles réticulés.

Lorsqu'ils sont réticulés, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

On peut citer par exemple, le divinylbenzène, l'éther diallylique, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le di(méth)acrylate d'éthylèneglycol ou de tétraéthylèneglycol, le triméthylolpropane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, la triallylamine, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, la tétraallyléthylènediamine, le tétraallyloxy-éthane, le triméthylolpropane-diallyléther, le (méth)acrylate d'allyle, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

On utilisera plus particulièrement le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylolpropane triacrylate (TMPTA). Le taux de réticulation variera en général de 0,01 à 10% en mole et plus particulièrement de 0,2 à 2% en mole par rapport au polymère.

Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques, les acides N-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyl(méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques comme l'acide undécyl-acrylamido-méthane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus préférentiellement, on utilisera les acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>) alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus particulièrement, on utilisera l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

Les polymères amphiphiles conformes à l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polymères amphiphiles statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, et tels que ceux décrits dans la  
5 demande de brevet WO00/31154 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Ces polymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles éthyléniquement insaturés choisis par exemple parmi les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des  
10 mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

Les polymères préférés de l'invention sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone et plus  
15 préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement 12 à 18 atomes de carbone.

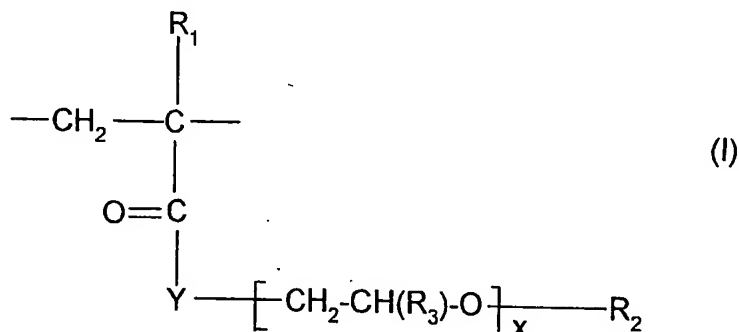
Ces mêmes copolymères peuvent contenir en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés ne comportant pas de chaîne grasse tels que les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des  
20 monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

Ces copolymères sont décrits notamment dans la demande de brevet  
25 EP-A-750899, le brevet US 5089578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :

- « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336. »
- « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as  
30 studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules 2000, Vol. 33, N° 10 - 3694-3704 » ;
- « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte : salt effects on rheological behavior - Langmuir, 2000,  
35 Vol.16, N°12, 5324-5332 » ;

- « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. 1999, 40(2), 220-221 ».

- 5 Les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique de ces copolymères particuliers sont choisis de préférence parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (I) suivante :



- dans laquelle  $R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_6$  (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ;
- 10  $R_2$  désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

15

- Le radical  $R_2$  est choisi de préférence parmi les radicaux alkyles en  $C_6$ - $C_{18}$  linéaires (par exemple n-hexyle, n-octyle, n-décyle, n-hexadécyle, n-dodécyle), ramifiés ou cycliques (par exemple cyclododécane ( $C_{12}$ ) ou adamantane ( $C_{10}$ )) ; les radicaux alkylperfluorés en  $C_6$ - $C_{18}$  (par exemple le groupement de formule  $-(CH_2)_2-(CF_2)_9-CF_3$ ) ; le radical
- 20 cholestéryle ( $C_{27}$ ) ou un reste d'ester de cholestérol comme le groupe oxyhexanoate de cholestéryle ; les groupes polycycliques aromatiques comme le naphtalène ou le pyrène. Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement les radicaux alkyles linéaires et plus particulièrement le radical n-dodécyle.

- 25 Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, le monomère de formule (I) comporte au moins un motif oxyde d'alkylène ( $x \geq 1$ ) et de préférence une chaîne polyoxyalkylénée. La chaîne polyoxyalkylénée, de façon préférentielle, est constituée de



motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène et encore plus particulièrement constituée de motifs oxyde d'éthylène. Le nombre de motifs oxyalkylénés varie en général de 3 à 100 et plus préférentiellement de 3 à 50 et encore plus préférentiellement de 7 à 25.

5

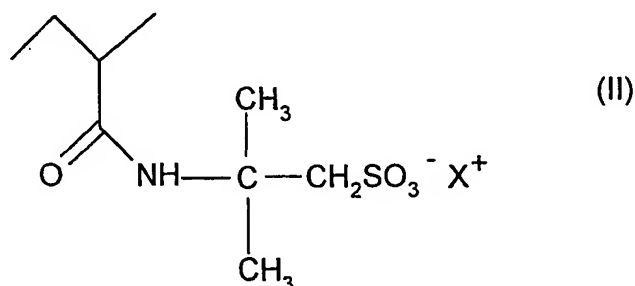
Parmi ces polymères, on peut citer :

- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A750 899 ;
- les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US- 5089578.

On peut également citer les copolymères d'AMPS totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères d'AMPS et de n-dodécylméthacrylamide non-réticulés et réticulés, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

15

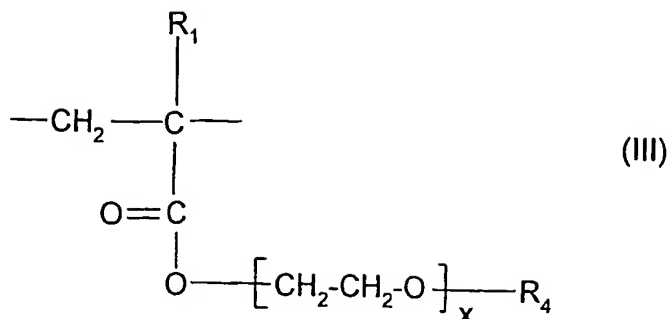
On citera plus particulièrement les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



20

dans laquelle X<sup>+</sup> est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,

et de motifs de formule (III) suivante :



dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et plus préférentiellement de 7 à 25 ;  $R_1$  a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et  $R_4$  désigne un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_6-C_{22}$  et plus  
 5 préférentiellement en  $C_{10}-C_{22}$ .

Les polymères particulièrement préférés sont ceux pour lesquels  $x = 25$ ,  $R_1$  désigne méthyle et  $R_4$  représente n-dodécyle ; ils sont décrits dans les articles de Morishima mentionnés ci-dessus.

10 Les polymères pour lesquels  $X^+$  désigne sodium ou ammonium sont plus particulièrement préférés.

Les polymères amphiphiles préférés conformes à l'invention peuvent être obtenus selon les procédés classiques de polymérisation radicalaire en présence d'un ou plusieurs  
 15 initiateurs tels que par exemple, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), l'azobisdiméthylvaléronitrile, le ABAH (2,2-azobis-[2-amidinopropane] hydrochloride), les peroxydes organiques tels que le peroxyde de dilauryle, le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de tert-butyle, etc..., des composés peroxydés minéraux tels que le persulfate de potassium ou d'ammonium, ou  $H_2O_2$  éventuellement en présence de  
 20 réducteurs.

Ils sont notamment obtenus par polymérisation radicalaire en milieu tert-butanol dans lequel ils précipitent.

En utilisant la polymérisation par précipitation dans le tert-butanol, il est possible d'obtenir  
 25 une distribution de la taille des particules du polymère particulièrement favorable pour ses utilisations.

La distribution de la taille des particules du polymère peut être déterminée par exemple par diffraction laser ou analyse d'image.

Une distribution intéressante pour de type de polymère et déterminée par analyse d'image est la suivante: 60,2% inférieur à 423 microns, 52,0% inférieur à 212 microns, 5 26,6% inférieur à 106 microns, 2,6% inférieur à 45 microns et 26,6% supérieur à 850 microns.

La réaction peut être conduite à une température comprise entre 0 et 150°C, de préférence entre 10 et 100°C, soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite. Elle peut aussi être réalisée sous atmosphère inerte, et de préférence sous azote.

- 10 Selon ce procédé, on a notamment polymérisé l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ou l'un de ses sels de sodium ou d'ammonium, avec un ester de l'acide (méth)acrylique et,
- d'un alcool en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> C-080 de la société HOECHST/CLARIANT),
- 15 -d'un alcool oxo en C<sub>11</sub> oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> UD-080 de la société HOECHST/CLARIANT),
- d'un alcool oxo en C<sub>11</sub> oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> UD-070 de la société HOECHST/CLARIANT),
- d'un alcool en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> LA- 20 070 de la société HOECHST/CLARIANT),
- d'un alcool en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> oxyéthyléné par 9 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> LA-090 de la société HOECHST/CLARIANT),
- d'un alcool en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> LA-110 de la société HOECHST/CLARIANT),
- 25 -d'un alcool en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> T-080 de la société HOECHST/CLARIANT),
- d'un alcool en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 15 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> T-150 de la société HOECHST/CLARIANT),

- d'un alcool en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-110 de la société HOECHST/CLARIANT),
- d'un alcool en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 20 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-200 de la société HOECHST/CLARIANT),
- 5 -d'un alcool en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-250 de la société HOECHST/CLARIANT),
- d'un alcool en C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub> oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène et/ou d'un alcool iso C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène.
- 10 La concentration molaire en % des motifs de formule (II) et des motifs de formule (III) dans les polymères selon l'invention variera en fonction de l'application cosmétique souhaitée et des propriétés rhéologiques de la formulation recherchées. Elle peut varier de 0,1 à 99,9% en moles.
- De préférence pour les polymères les plus hydrophobes, la proportion molaire en motifs
- 15 de formule (I) ou (III) varie de 50,1 à 99,9%, plus particulièrement de 70 à 95% et encore plus particulièrement de 80 à 90%.
- De préférence pour les polymères peu hydrophobes, la proportion molaire en motifs de
- formule (I) ou (III) varie de 0,1 à 50%, plus particulièrement de 5 à 25% et encore plus particulièrement de 10 à 20%.
- 20 La distribution des monomères dans les polymères de l'invention peut être, par exemple, alternée, bloc (y compris multibloc) ou quelconque.
- Selon l'invention, on préfère que les polymères aient des chaînes pendantes sensibles à la chaleur et dont la solution aqueuse présente une viscosité qui, au delà d'une certaine
- température seuil, augmente, ou demeure pratiquement constante quand la température
- 25 augmente.
- Plus particulièrement encore, on préfère les polymères dont la solution aqueuse présente une viscosité qui est faible en dessous d'une première température seuil et qui, au dessus de cette première température seuil croît vers un maximum quand la température
- augmente, et qui, au dessus d'une seconde température seuil décroît à nouveau quand
- 30 la température augmente. Dans cet optique, on préfère que la viscosité des solutions de polymère en dessous de la première température seuil soit de 5 à 50%, en particulier de 10 à 30% de la viscosité maximum à la seconde température seuil.

Ces polymères, de préférence, conduisent dans l'eau à un phénomène de démixion par chauffage se traduisant par des courbes présentant, en fonction de la température et de la concentration, un minimum appelé LCST (Lower Critical Solution Temperature).

- 5 Les viscosités (mesurées à 25°C au viscosimètre Brookfield aiguille 7) des solutions aqueuses à 1% vont de préférence de 20 000 mPas à 100 000 mPas et plus particulièrement de 60 000 mPas à 70 000 mPas.

- 10 Les polymères amphiphiles conformes à l'invention sont présents dans les compositions dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10%, encore plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids et plus particulièrement encore de 0,5 à 2% en poids.

#### Colorants d'oxydation

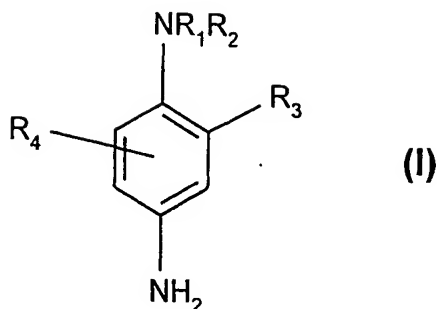
- 15 Les colorants d'oxydation utilisables selon l'invention sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.  
De préférence les compositions selon l'invention contiennent au moins une base d'oxydation.

- 20 Les bases d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisies parmi celles classiquement connues en teinture d'oxydation, et parmi lesquelles on peut notamment citer les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- et para- aminophénols, les bases hétérocycliques suivantes ainsi que leurs sels d'addition  
25 avec un acide .

On peut notamment citer :

- (I) les paraphénylènediamines de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

30



dans laquelle :

$R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

$R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;

$R_1$  et  $R_2$  peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido ;

$R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ;

$R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

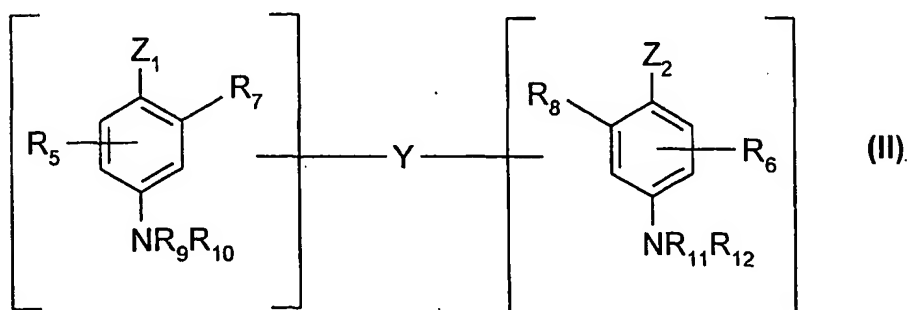
Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino 2-chloro-aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la

2-hydroxyméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-paraphénylènediamine, la N-phényl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy-paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl)-paraphénylènediamine, 2-méthyl-1-N-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylène-diamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

-(II) Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- $\text{Z}_1$  et  $\text{Z}_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-\text{NH}_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes

d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

- R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un bras de liaison Y ;
- R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

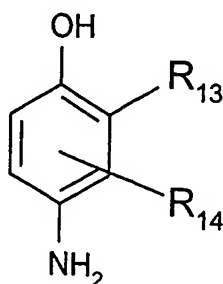
étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-méthylphényl)-éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- (III) les para-aminophénols répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(III)

dans laquelle :



R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

5 R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, 10 le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-(β-hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- (IV) les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la 15 présente l'invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 -(V) parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits 25 par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo- 35 pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-

pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol; le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2, 5, N7, N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine; et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl-pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le 3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, le 3,5-diamino-4-(β-hydroxyéthyl)amino-1-méthyl-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon la présente invention, les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8% en poids environ de ce poids.

Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les naphthols et les

coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines et leurs sels d'addition avec un  
5 acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 2-méthyl-3-amino-6-méthyl-phénol, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine,  
10 la 6-hydroxybenzomorpholine, le 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxy-benzène, le 1-méthyl-2,6-bis( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-benzène, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy benzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy-  
15 indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 2-amino-3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10% en  
20 poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5% en poids environ.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et  
25 les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition selon l'invention peut encore comprendre, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés,  
30 azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

35 La composition colorante et/ou la composition oxydante peuvent en outre plus particulièrement comprendre, au moins un polymère amphotère ou cationique.

Polymères cationiques

5 Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

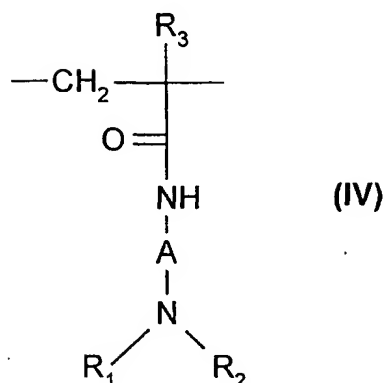
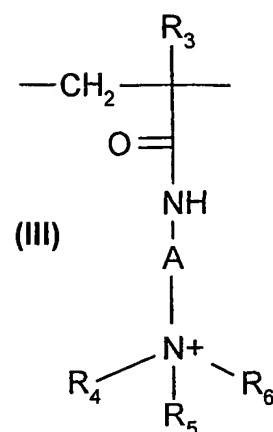
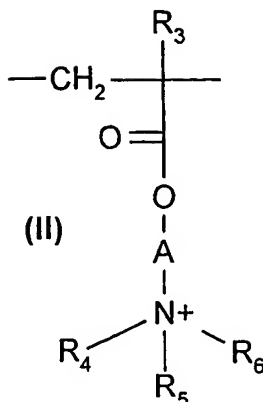
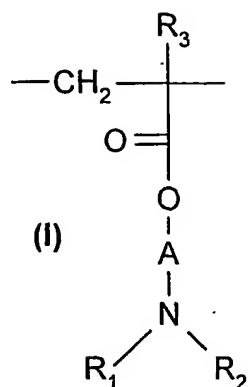
10 Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

15 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

20 Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



dans lesquelles:

- 5  $R_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$ ;
- A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18
- 10 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;
- $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;
- X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate
- 15 ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des

alkyles inférieurs (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques. Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- 5     - les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hologénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- 10    - les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- 15    - le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les  
20    produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- 25    - les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP .
- 30    (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

- (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées  
5 notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.  
Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.
- 10 (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommages de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommages de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.  
15 De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.
- 20 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.
- 25 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant  
30 de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou  
35 plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

- (7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

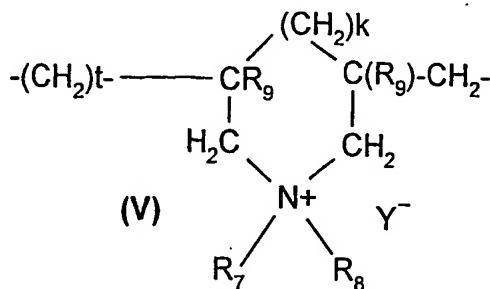
Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

10

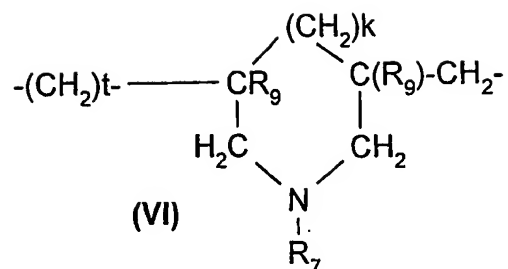
- (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

- Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

- (9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :

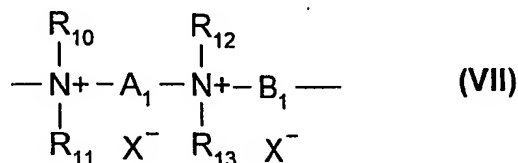






- formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.
- Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

- (10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

- R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien

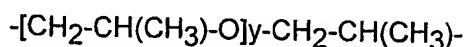
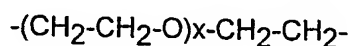
R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>14</sub>-D où R<sub>14</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

5 A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

10 X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A1, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel D désigne :

15 a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



20 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

25 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ;

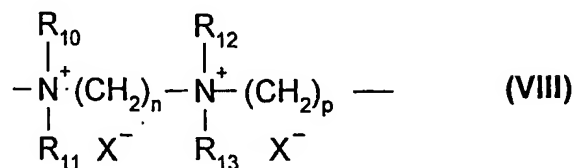
d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- .

De préférence, X<sup>-</sup> est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

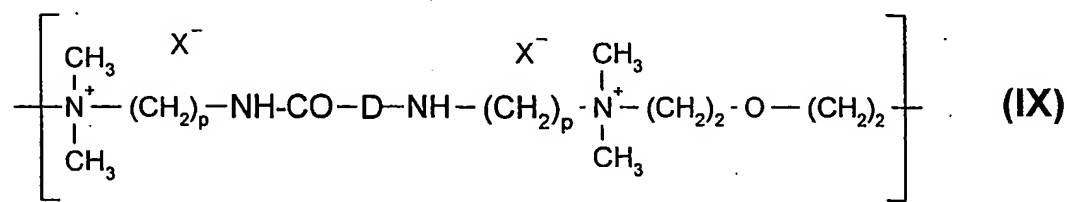
30 Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



5 dans laquelle R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X<sup>-</sup> est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

10 (11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



15 dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CO- dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X<sup>-</sup> est un anion ;

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

20 Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

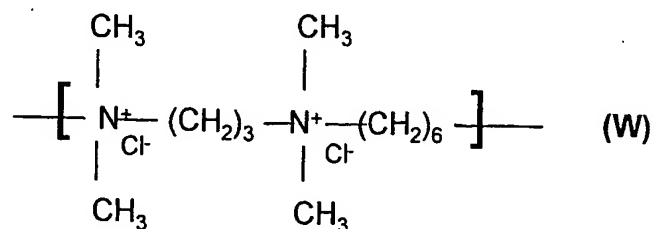
25

(13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

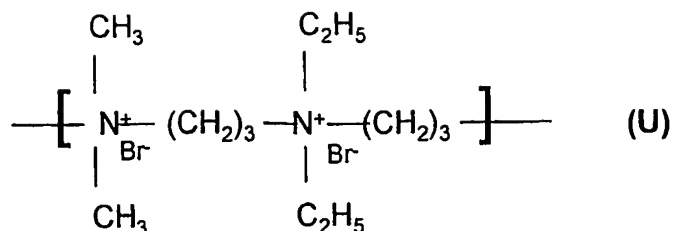
(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la Société ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

- 5 La concentration en polymère cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

#### 10 Polymères amphotères

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

- 15 K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

- 25 Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

- (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et

acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

- 5 Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

- 10 a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,  
b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et  
c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants  
15 amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

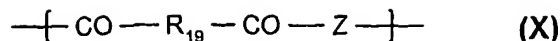
Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes  
20 de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters  
25 d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

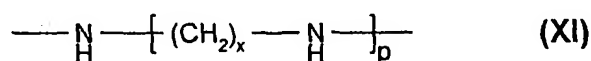
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991)  
30 est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle  $\text{R}_{19}$  représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical  
 5 dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



10 où  $x=2$  et  $p=2$  ou 3, ou bien  $x=3$  et  $p=2$

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel  $x=2$  et  $p=1$  et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



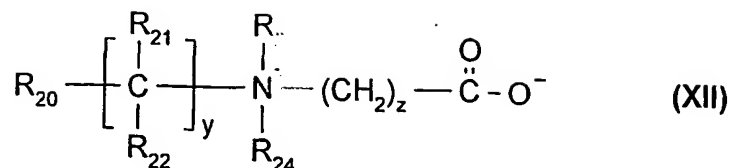
15

c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical  $\text{---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---NH---}$  dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par  
 20 groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme  
 25 par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

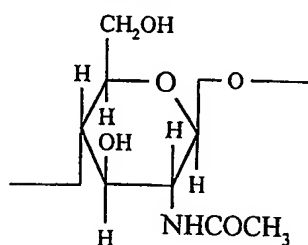


dans laquelle  $R_{20}$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $y$  et  $z$  représentent un nombre entier de 1 à 3,  $R_{21}$  et  $R_{22}$  représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_{23}$  et  $R_{24}$  ne dépasse pas 10.

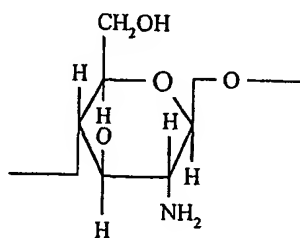
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

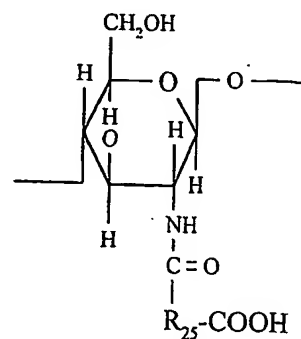
(5) les polymères dérivés du chitosane décrits notamment dans les brevets français N°-2137684 ou US-3879376, comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes réunies dans leur chaîne:



(XIII)

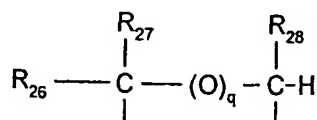


(XIV)



(XV)

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV),  $R_{25}$  représente un radical de formule :





dans laquelle  $q$  désigne zéro ou 1 ;

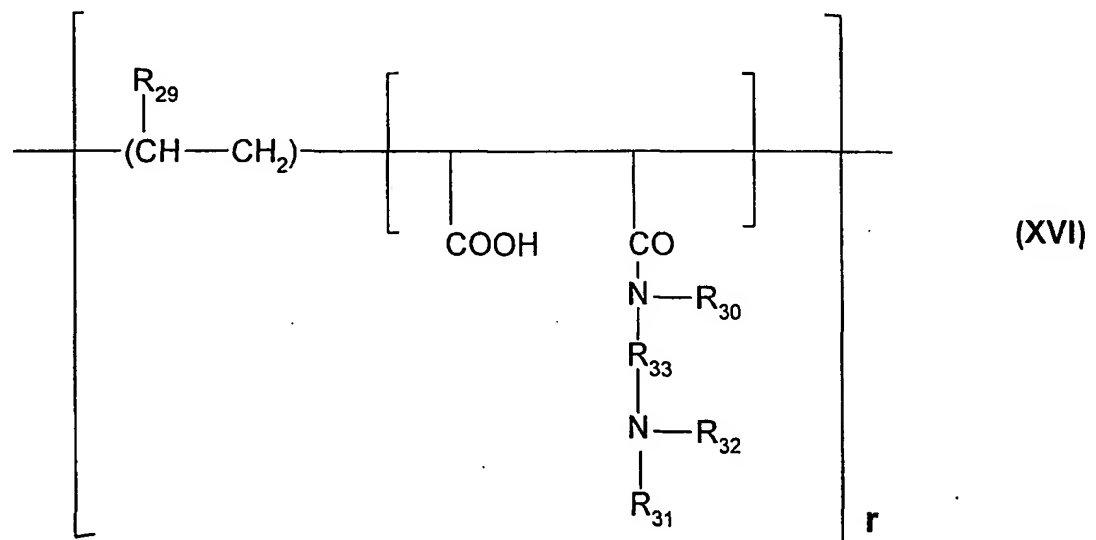
si  $q=0$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$  étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si  $q=1$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$  représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

Des polymères de ce type plus particulièrement préférés comportent de 0 à 20% en poids de motifs (XIII), de 40 à 50% en poids de motifs (XIV), et de 40 à 50% en poids de motifs (XV) dans lequel R<sub>25</sub> désigne le radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ;

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

(7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits, par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



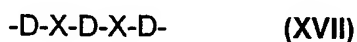
20 dans laquelle R<sub>29</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, phényle, R<sub>30</sub> désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R<sub>31</sub> désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R<sub>32</sub> désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la

formule :  $-R_{33}-N(R_{31})_2$ ,  $R_{33}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $R_{31}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,

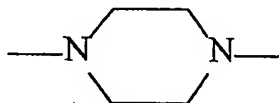
- 5 r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type  $-D-X-D-X-$  choisis parmi:

- a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical

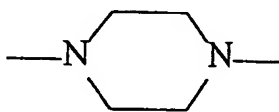


- et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



25

et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non

- par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide
- 5 chloracétique ou du chloracétate de soude.

- (9) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels
- 10 que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

- 15 Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.
- 20 Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs. Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

- Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment
- 25 les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

- A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre
- 30 de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,
- 35  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éthersulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)

5 sulfoacétates ; les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sarcosinates et les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le  
10 radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les  
15 acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

20 Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18  
25 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5  
30 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>)  
35 amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les

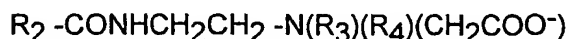
alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

5

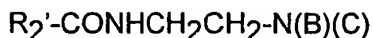
Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

15 Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



20 dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>3</sub> désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>4</sub> un groupement carboxyméthyle ;

et



25 dans laquelle :

B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub> - CHOH - SO<sub>3</sub>H

R<sub>2</sub>' désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>g</sub> -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un radical C<sub>17</sub> insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate,

Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

- 5 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

(iv) Tensioactifs cationiques :

- 10 Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les  
15 oxydes d'amines à caractère cationique.

Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,1 à 30% du poids total de la composition.

20

- Le milieu de la composition approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement comprendre des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools  
25 tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des polyols ou éthers de polyols tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme  
30 par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors être présents dans des concentrations allant d'environ 0,5 à 20% et, de préférence, d'environ 2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

- La composition colorante peut encore comprendre une quantité efficace d'autres agents,  
35 par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des agents séquestrants tels que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées,

organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, etc....

- 5 Ladite composition peut également comprendre des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le métabisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant
- 10 d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

- Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou
- 15 substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

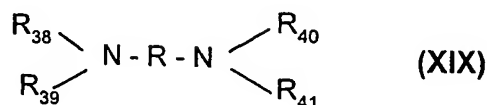
- Dans la composition prête à l'emploi ou dans la composition oxydante, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du
- 20 peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

- On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes
- 25 d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

- Le pH de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques
- 30 [composition résultant du mélange de la composition tinctoriale et de la composition oxydante], est généralement d'une valeur allant de 4 à 11. Il est de préférence compris entre 6 et 10, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

- 35 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les ethylènediamines oxyéthylénées et/ou

oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



5

dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> et R<sub>41</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 10 Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.
- 15 Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions colorante et oxydante décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes
- 20 environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

- Une variante de ce procédé consiste à prendre une composition comprenant au moins un colorant d'oxydation mais sans polymère amphiphile selon l'invention, une autre
- 25 composition comprenant au moins un polymère amphiphile, et à mélanger au moment de l'emploi ces deux compositions avec la composition oxydante, puis à appliquer et laisser agir le mélange obtenu comme précédemment.

- Selon lesdits procédés, chacune de ces trois compositions ou les trois compositions
- 30 peuvent comprendre en outre au moins un polymère cationique ou amphotère et au moins un tensio-actif.

Des exemples concrets illustrant l'invention sont indiqués ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.



### EXEMPLES DE PREPARATION:

Préparation des esters (méth)acryliques éthoxylés.

Ils peuvent être notamment obtenus par action de (méth)acrylate de glycidyle, ou d'acide  
5 (méth)acrylique, ou d'un (méth)acrylate d'alkyle, ou d'un halogénure de (méth)acryloyle  
sur un alcool gras éthoxylé. On peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, les  
préparations suivantes :

- a) à partir du méthacrylate de glycidyle et du GENAPOL T-250
- b) à partir de l'acide (méth)acrylique et du GENAPOL UD-070
- 10 c) à partir du (méth)acrylate de méthyle et du GENAPOL LA-090
- d) à partir du chlorure de (méth)acryloyle et du GENAPOL UD-070.

a) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un  
condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol T-250 et 75g de méthacrylate de  
15 glycidyle. On chauffe le mélange réactionnel à la température de 100°C pendant 2  
heures, et on élimine l'excès de méthacrylate de glycidyle par distillation sous pression  
réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification  
ultérieure.

20 b) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un  
condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol UD-070, 100g d'acide  
(méth)acrylique et de l'acide p-toluènesulfonique comme catalyseur. On chauffe le  
mélange réactionnel au reflux pendant 2 heures, et l'on sépare l'excès d'acide et d'eau  
formée au cours de la réaction par distillation sous pression réduite. Le monomère  
25 obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.

c) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un  
condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol LA-090, 100g de (méth)acrylate de  
méthyle et 20g de tétraisopropoxyde de titane. On chauffe le mélange réactionnel au  
30 reflux pendant 2 heures, et après séparation par distillation de l'alcool formé, on distille  
l'ester qui reste sous pression réduite.

Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.

d) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un  
35 condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol UD-070, 110g de chlorure de  
(méth)acryloyle et 50g de carbonate de sodium. On chauffe le mélange réactionnel au

reflux pendant 2 heures, et l'on sépare l'excès de chlorure d'acide par distillation sous pression réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.

#### 5 Polymérisation selon la méthode de précipitation dans le tert-butanol

Dans un réacteur de 2 litres muni d'un condensateur à reflux, d'une prise de gaz, d'un thermomètre et d'un agitateur, on introduit 500ml de tert-butanol, et la quantité calculée d'AMPS. On neutralise le mélange en introduisant du NH<sub>3</sub>, et on ajoute le monomère préparé ci-dessus au mélange réactionnel. On rend le mélange réactionnel inerte par passage d'azote ou d'argon et lorsque la température intérieure a atteint 60°C, on introduit l'initiateur (AIBN) pour amorcer la polymérisation.

Après quelques minutes, le polymère ainsi préparé précipite. On porte le mélange à reflux pendant 2 heures, et on sépare le polymère du solvant par filtration à la trompe, puis on le sèche sous pression réduite.

De la façon décrite ci-dessus, on a préparé les polymères suivants :

(à partir des réactants suivants en des quantités exprimées en grammes)

Méthacrylate de Genapol T-250 .....	10	20	30	97
AMPS neutralisé par NH3.....	90	80	90	3
Méthylène-bis-acrylamide (réticulant).. <td></td> <td></td> <td>1,5</td> <td></td>			1,5	
Méthacrylate d'allyle (réticulant).....		1,7		
TMPTA (réticulant).....	1,8			1,8
Azobisisobutyronitrile (initiateur).....			1	
Peroxyde dilauryle (initiateur).....	1	1		1
Tert-butanol.....	300	300	300	300

**EXEMPLES DE COMPOSITIONS DE TEINTURE :**

On a préparé la composition suivante :

(quantités exprimées en grammes)

**Composition oxydante :**

5	Alcool gras.....	2,3
	Alcool gras oxyéthyléné.....	0,6
	Amide grasse.....	0,9
	Glycérine.....	0,5
	Peroxyde d'hydrogène.....	7,5
10	parfum.....	qs
	Eau déminéralisée.....	qsp..... 100

**Composition colorante :**

	Copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/ n-dodécylacrylamide (3,5%/96,5%) neutralisé à 100% par la soude.....	1
	Alcool isostéarylique (TEGO ALKANOL 66 vendu par la société GOLDSCHMIDT).....	12
	Alcool benzylique.....	4
	Polyéthylèneglycol à 8 moles d'oxyde d'éthylène.....	3
	Ethanol.....	10
	Paraphénylènediamine.....	0,54
	2-méthyl-5-amino-phénol.....	0,615
	Métabisulfite de sodium.....	0,2
	Agent séquestrant.....	q.s.
	Ammoniaque à 20% d'NH <sub>3</sub> .....	10
	Eau déminéralisée.....	q.s.p..... 100

- 15 La composition colorante a été mélangée, au moment de l'emploi, dans un bol en plastique et pendant 2 minutes, à la composition oxydante donnée ci-dessus, à raison de 1 partie de composition colorante pour 1 partie de composition oxydante.

On a appliqué le mélange obtenu sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs et on a laissé poser 30 minutes.

- 20 On a ensuite rincé les mèches à l'eau, on les a lavées au shampoing standard, à nouveau rincées à l'eau, puis séchées.

Les cheveux ont été teints dans une nuance violine uniforme.

Des résultats similaires ont été obtenus en remplaçant le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude de l'exemple ci-dessus par un copolymère réticulé par du méthylène-bis-acrylamide constitué de 75%  
5 en poids de motifs AMPS neutralisés par  $\text{NH}_3$  et de 25% en poids de motifs de formule (III) dans laquelle  $R_1=\text{H}$ ,  $R_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$  et  $x=25$ .

Des résultats similaires ont été obtenus en remplaçant le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude de l'exemple  
10 ci-dessus par un copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 90% en poids de motifs AMPS neutralisés par  $\text{NH}_3$  et de 10% en poids de motifs méthacrylate de GENAPOL T-250 [motifs de formule (III) dans laquelle  $R_1=\text{CH}_3$ ,  $R_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$  et  $x=25$ ],  
ou par un copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 80% en poids de motifs AMPS neutralisés par  $\text{NH}_3$  et de 20% en poids de motifs méthacrylate de  
15 GENAPOL T-250 [motifs de formule (III) dans laquelle  $R_1=\text{CH}_3$ ,  $R_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$  et  $x=25$ ].

## REVENDICATIONS

1. Composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres  
kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant dans un milieu  
5 approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, caractérisée par le fait  
qu'elle comprend en outre au moins un polymère amphiphile comportant au moins un  
monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou  
partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la partie  
hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 50 atomes de carbone.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la partie  
hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 22 atomes de carbone.
- 15 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la partie  
hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 18 atomes de carbone.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la partie  
20 hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 12 à 18 atomes de carbone.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le  
fait que les polymères amphiphiles sont neutralisés partiellement ou totalement par une  
base minérale ou organique.
- 25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le  
fait que les polymères amphiphiles ont un poids moléculaire moyen en nombre allant de  
1000 à 20 000 000 g/mole.
- 30 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le poids  
moléculaire moyen en nombre varie de 20 000 à 5 000 000 g/mole.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen en nombre varie de 100 000 à 1 500 000 g/mole.
- 5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'une solution aqueuse à 1% en poids desdits polymères présente à la température de 25°C une viscosité mesurée au viscosimètre Brookfield, aiguille 7, allant de 20 000 mPas à 100 000 mPas.
- 10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont préparés par polymérisation radicalaire par précipitation dans le tert-butanol.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont réticulés ou non-réticulés.
- 15 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont réticulés.
- 20 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le ou les agents de réticulation sont choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique.
- 25 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les agents de réticulation sont choisis parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA).
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait que le taux de réticulation varie de préférence de 0,01 à 10% en moles et plus particulièrement de 0,2 à 2% en moles par rapport au polymère.
- 30 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi

parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrène sulfonique, les acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques, les acides N-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyl(méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

- 5 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido  
10 2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique, ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.
- 15 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS), ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.
- 20 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont choisis parmi les polymères statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-mono(C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)alkylamine ou une di-n-(C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)alkylamine.
- 25 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 ou 20, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles d'AMPS contiennent en plus au moins un monomère à insaturation éthylénique ne comportant pas de chaîne grasse.
- 30 22. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique ne comportant pas de chaîne grasse est choisi parmi les acides (méth)acryliques et leurs dérivés alkyl substitués en β, et leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou polyalkylèneglycols, ou bien parmi les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique, ou les mélanges de ces composés.
- 35 23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles d'AMPS sont choisis parmi les copolymères

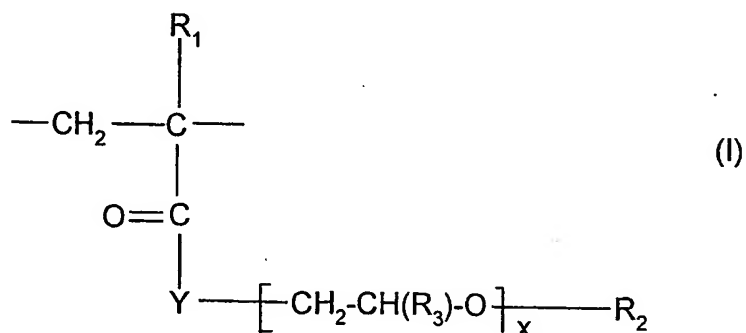
amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 6 à 22 atomes de carbone.

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 6 à 18 atomes de carbone.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 12 à 18 atomes de carbone.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée par le fait que le monomère hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (I) suivante :



dans laquelle  $R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_6$  (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ;  $R_2$  désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

25

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le radical hydrophobe  $R_2$  est choisi parmi les radicaux alkyles en  $C_6$ - $C_{18}$ , linéaires, ramifiés ou



cycliques ; les radicaux alkylperfluorés en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> ; le radical cholestéryle ou un ester de cholestérol ; les groupes polycycliques aromatiques.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28 caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte en plus au moins un motif oxyde d'alkylène ( $x \geq 1$ ).

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte en plus au moins une chaîne polyoxyalkylénée.

31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que la chaîne polyoxyalkylénée est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène.

32. Composition selon la revendication 31, caractérisée par le fait que la chaîne polyoxyalkylénée est constituée uniquement de motifs oxyde d'éthylène.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 32, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 3 à 100.

34. Composition selon la revendication 33, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 3 à 50.

35. Composition selon la revendication 34, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 7 à 25.

36. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi :

- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs

(C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)alkyl(meth)acrylate, par rapport au polymère ;

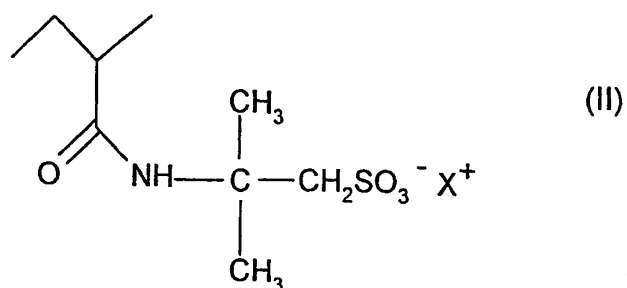
- les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs
- 5 n-(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)alkylacrylamide, par rapport au polymère.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi :

- les copolymères non réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de
- 10 méthacrylate de n-dodécyle.
- les copolymères réticulés ou non réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de n-dodécylméthacrylamide.

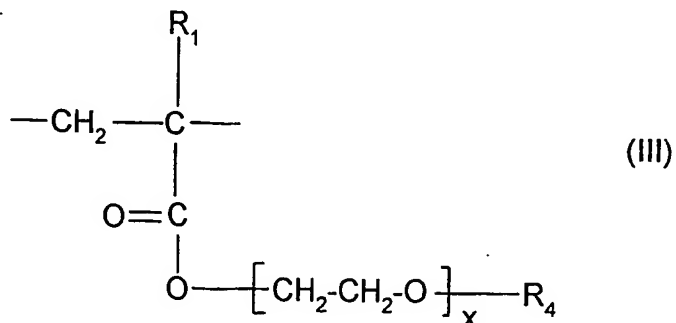
38. Composition selon les revendications 23 à 35, caractérisée par le fait que le

15 polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



dans laquelle X<sup>+</sup> est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,

20 et de motifs de formule (III) suivante :



dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et plus préférentiellement de 7 à 25 ;  $R_1$  a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et  $R_4$  désigne un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_6$ - $C_{22}$  et plus préférentiellement en  $C_{10}$ - $C_{22}$ .

5

39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que  $x = 25$ ,  $R_1$  est méthyle et  $R_4$  est n-dodécyle.

10 40. Composition selon la revendication 27 ou 38, caractérisée par le fait que la proportion molaire en % des motifs de formule (I) ou des motifs de formule (III) dans les polymères varie de 50,1 à 99,9%.

15 41. Composition selon la revendication 27 ou 38, caractérisée par le fait que la proportion molaire en % des motifs de formule (I) ou des motifs de formule (III) dans les polymères varie de 0,1 à 50%.

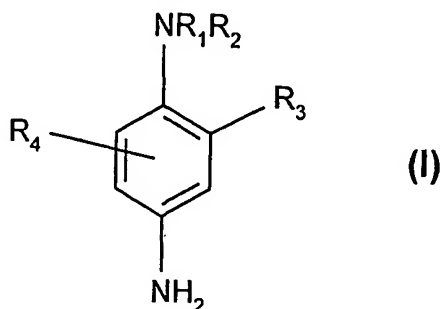
20 42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont présents dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, encore plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, et plus particulièrement encore de 0,5 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 43. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant d'oxydation est choisi parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

44. Composition selon la revendication 43, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation.

30 45. Composition selon les revendications 43 ou 44, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

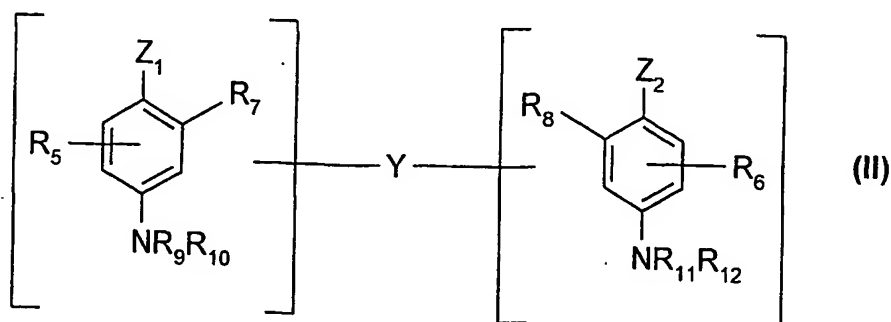
46. Composition selon la revendication 45, caractérisée par le fait que les para-phénylènediamines sont choisies parmi les composés de structure (I) suivante :



dans laquelle :

- 5  $\text{R}_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , polyhydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , alcoxy( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )alkyle( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- $\text{R}_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , alcoxy( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )alkyle( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) ou alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$
- 10 substitué par un groupement azoté ;
- $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido ;
- $\text{R}_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un
- 15 radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou hydroxyalcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , acétylaminoalcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , mésylaminoalcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,
- $\text{R}_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

- 20 47. Composition selon la revendication 45, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de structure (II) suivante :

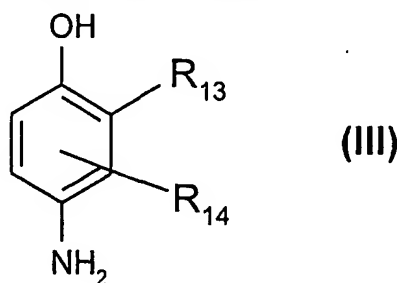


dans laquelle :

- $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison Y ;
  - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;
  - $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
  - $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

15

48. Composition selon la revendication 45, caractérisée par le fait que les paraaminophénols sont choisis parmi les composés de structure (III) suivante :



dans laquelle :

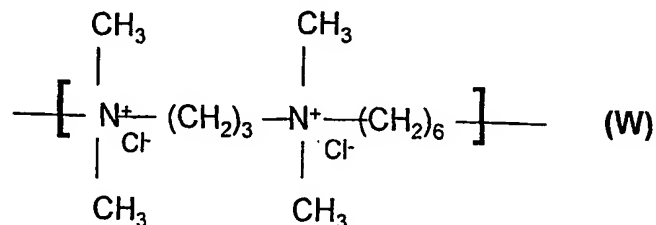
- $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ .
- $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ).

25

49. Composition selon la revendication 45, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques dont les pyrazolopyrimidines, les dérivés pyrazoliques.

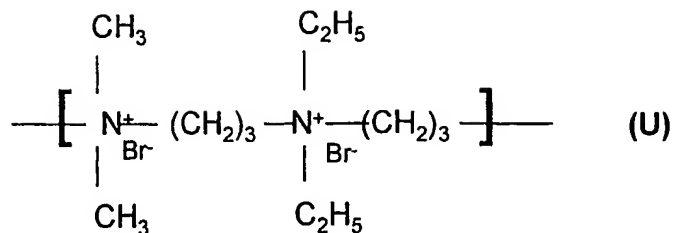
30

50. Composition selon l'une quelconque des revendications 45 à 49, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 5 51. Composition selon la revendication 43, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 10 52. Composition selon l'une quelconque des revendications 43 ou 51, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15 53. Composition selon l'une quelconque des revendications 43 à 51, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
54. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre des colorants directs.
- 20 55. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère amphotère ou un polymère cationique.
- 25 56. Composition selon la revendication 55, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :



30

57. Composition selon la revendication 55, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :



58. Composition selon la revendication 55, caractérisée par le fait que le polymère  
5 amphotère est un copolymère comprenant au moins comme monomères de l'acide acrylique et un sel de diméthylallylammonium.

59. Composition selon l'une quelconque des revendications 55 à 58, caractérisée par le  
fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,01 % à 10 %,  
10 de préférence de 0,05 % à 5 %, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

60. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée  
par le fait qu'elle comprend au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs  
15 anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.

61. Composition selon la revendication 60, caractérisée par le fait que les tensioactifs  
représentent 0,01 à 40% et de préférence de 0,1 à 30% en poids, du poids total de la  
composition.

20

62. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée  
par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent réducteur, dans des quantités  
allant de 0,05 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 63. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée  
par le fait qu'elle comprend en outre un agent oxydant.

64. Composition selon la revendication 63, caractérisée par le fait que l'agent oxydant  
est choisi dans le groupe formé par le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les  
30 bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction  
avec éventuellement leur donneur ou cofacteur respectif.

65. Composition selon la revendication 64, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
66. Composition selon la revendication 65, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.
67. Composition selon la revendication 63, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 4 à 11.
68. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres au moins une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère amphiphile tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 42 étant présent dans la composition colorante ou dans la composition oxydante ou dans chacune des deux compositions.
69. Procédé selon la revendication 68, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions colorante et oxydante décrites ci-avant, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.
70. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir d'une composition colorante comprenant au moins un colorant d'oxydation, d'une autre composition comprenant au moins un polymère amphiphile tel que défini selon les revendications 1 à 42, et d'une composition oxydante, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.



71. Procédé selon la revendication 70, caractérisé par le fait que l'une ou l'autre ou lesdites compositions comprennent en outre au moins un polymère cationique ou amphotère et au moins un tensioactif.

5 72. Dispositif à 2 compartiments ou « Kit » pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'un compartiment renferme une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et qu'un autre compartiment renferme une composition oxydante comprenant, dans un milieu approprié pour la  
10 teinture, un agent oxydant, au moins un polymère amphiphile tel que défini à l'une quelconque des revendications 1-42 étant présent dans la composition colorante ou la composition oxydante, ou dans chacune des deux compositions.

73. Dispositif à 3 compartiments pour la teinture des fibres kératiniques et en  
15 particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, un deuxième compartiment renferme une composition oxydante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins un agent oxydant, et un troisième compartiment renferme une  
20 composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un polymère amphiphile tel que défini à l'une quelconque des revendications 1-42, la composition colorante et/ou la composition oxydante pouvant également comprendre un polymère amphiphile tel que défini aux revendications 1-42.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

101, FR 01/04075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 460 732 A (BUSCALL RICHARD ET AL) 17 July 1984 (1984-07-17) ----	
A	A KABAYASHI ET ALL: "Solubilization Properties of N-substituted Amphiphilic Acrylamide Copolymers" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE., vol. 73, no. 12, 19 September 1999 (1999-09-19), pages 2447-2453, XP002177425 JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK., US ISSN: 0021-8995 abstract ----	
A	US 4 861 499 A (NEFF ROGER E ET AL) 29 August 1989 (1989-08-29) ----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 2002

Date of mailing of the international search report

08/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 932 201 A (PATAUT FRANCOIS ET AL) 3 August 1999 (1999-08-03) ---	
A	EP 0 823 250 A (SHISEIDO CO LTD) 11 February 1998 (1998-02-11) ---	
A	EP 0 815 843 A (OREAL) 7 January 1998 (1998-01-07) ---	
A	EP 1 055 406 A (OREAL) 29 November 2000 (2000-11-29) ---	
A	US 5 114 706 A (DUVEL LANE A) 19 May 1992 (1992-05-19) ---	
A	EP 0 406 042 A (OREAL) 2 January 1991 (1991-01-02) ---	
A	US 5 464 452 A (JOHNSON GRANNIS S ET AL) 7 November 1995 (1995-11-07) ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) & JP 08 252447 A (SHISEIDO CO LTD), 1 October 1996 (1996-10-01) abstract ---	
A	EP 0 970 685 A (OREAL) 12 January 2000 (2000-01-12) ---	
A	WO 00 31154 A (SOFITECH NV ; SCHLUMBERGER CA LTD (CA); MONFREUX NATHALIE (FR); SCH) 2 June 2000 (2000-06-02) cited in the application ---	
A	EP 0 750 899 A (SHISEIDO CO LTD) 2 January 1997 (1997-01-02) cited in the application ---	
A	US 5 089 578 A (VALINT PAUL L ET AL) 18 February 1992 (1992-02-18) cited in the application -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/FR 01/04075

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4460732	A	17-07-1984	CA 1216991 A1	20-01-1987
			EP 0099179 A2	25-01-1984
			JP 59008748 A	18-01-1984
			ZA 8304503 A	29-02-1984
US 4861499	A	29-08-1989	AU 2367388 A	13-04-1989
			BR 8805245 A	30-05-1989
			CA 1331903 A1	06-09-1994
			CN 1041770 A	02-05-1990
			EP 0311799 A1	19-04-1989
			HU 49374 A2	28-09-1989
			MX 165483 B	13-11-1992
			NO 176183 B	07-11-1994
US 5932201	A	03-08-1999	FR 2729852 A1	02-08-1996
			AT 163538 T	15-03-1998
			AU 674640 B2	02-01-1997
			AU 4201496 A	08-08-1996
			BR 9600510 A	30-12-1997
			CA 2168323 A1	31-07-1996
			CN 1138450 A	25-12-1996
			DE 69600174 D1	09-04-1998
			DE 69600174 T2	10-06-1998
			DK 723772 T3	21-12-1998
			EP 0723772 A1	31-07-1996
			ES 2116132 T3	01-07-1998
			GR 3026421 T3	30-06-1998
			HU 9600193 A2	28-04-1997
			JP 2960344 B2	06-10-1999
			JP 8231355 A	10-09-1996
			KR 190936 B1	01-06-1999
			PL 312526 A1	05-08-1996
			RU 2135157 C1	27-08-1999
EP 0823250	A	11-02-1998	JP 10067624 A	10-03-1998
			EP 0823250 A2	11-02-1998
			JP 10101537 A	21-04-1998
			TW 434026 B	16-05-2001
			US 5817155 A	06-10-1998
EP 0815843	A	07-01-1998	FR 2750330 A1	02-01-1998
			BR 9702517 A	15-09-1998
			CA 2209403 A1	28-12-1997
			EP 0815843 A1	07-01-1998
			JP 3073465 B2	07-08-2000
			JP 10067640 A	10-03-1998
			US 6287543 B1	11-09-2001
			US 2002028226 A1	07-03-2002
EP 1055406	A	29-11-2000	FR 2794125 A1	01-12-2000
			BR 0001817 A	06-02-2001
			EP 1055406 A2	29-11-2000
			JP 2001019850 A	23-01-2001
US 5114706	A	19-05-1992	US 5034218 A	23-07-1991
			AT 129403 T	15-11-1995
			AU 639810 B2	05-08-1993
			AU 8040491 A	16-01-1992

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/FR 01/04075

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5114706	A		CA 2046994 A1	14-01-1992
			DE 69114063 D1	30-11-1995
			DE 69114063 T2	04-04-1996
			DK 466184 T3	04-12-1995
			EP 0466184 A2	15-01-1992
			FI 913385 A ,B,	14-01-1992
			IL 98789 A	12-09-1996
			JP 4230310 A	19-08-1992
			MX 9100187 A1	28-02-1992
			NO 180565 B	03-02-1997
			NZ 238933 A	26-03-1993
			ZA 9105124 A	27-05-1992
EP 0406042	A	02-01-1991	LU 87534 A1	18-02-1991
			AT 116538 T	15-01-1995
			CA 2018628 A1	09-12-1990
			DE 69015711 D1	16-02-1995
			DE 69015711 T2	20-07-1995
			EP 0406042 A2	02-01-1991
			ES 2067705 T3	01-04-1995
			JP 2753763 B2	20-05-1998
			JP 3079655 A	04-04-1991
			US 5318995 A	07-06-1994
US 5464452	A	07-11-1995	EP 0760030 A1	05-03-1997
			WO 9530794 A1	16-11-1995
			US 5525125 A	11-06-1996
JP 08252447	A	01-10-1996	NONE	
EP 0970685	A	12-01-2000	FR 2780882 A1	14-01-2000
			AU 723806 B2	07-09-2000
			AU 3677799 A	03-02-2000
			BR 9903081 A	09-05-2000
			CN 1246331 A	08-03-2000
			EP 0970685 A1	12-01-2000
			HU 9902331 A2	28-03-2000
			JP 2000063248 A	29-02-2000
			ZA 9904142 A	23-12-1999
WO 0031154	A	02-06-2000	WO 0031154 A1	02-06-2000
			AU 1245999 A	13-06-2000
			EP 1133526 A1	19-09-2001
			NO 20012539 A	20-07-2001
EP 0750899	A	02-01-1997	JP 9020615 A	21-01-1997
			JP 9040584 A	10-02-1997
			JP 9136825 A	27-05-1997
			JP 9136826 A	27-05-1997
			JP 9141079 A	03-06-1997
			JP 9141080 A	03-06-1997
			JP 9141081 A	03-06-1997
			EP 0750899 A2	02-01-1997
US 5089578	A	18-02-1992	US 5100953 A	31-03-1992

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 460 732 A (BUSCALL RICHARD ET AL) 17 juillet 1984 (1984-07-17)	
A	A KABAYASHI ET ALL: "Solubilization Properties of N-substituted Amphiphilic Acrylamide Copolymers" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE., vol. 73, no. 12, 19 septembre 1999 (1999-09-19), pages 2447-2453, XP002177425 JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK., US ISSN: 0021-8995 abrégé	
A	US 4 861 499 A (NEFF ROGER E ET AL) 29 août 1989 (1989-08-29)	
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 avril 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/05/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 932 201 A (PATAUT FRANCOIS ET AL) 3 août 1999 (1999-08-03) ---	
A	EP 0 823 250 A (SHISEIDO CO LTD) 11 février 1998 (1998-02-11) ---	
A	EP 0 815 843 A (OREAL) 7 janvier 1998 (1998-01-07) ---	
A	EP 1 055 406 A (OREAL) 29 novembre 2000 (2000-11-29) ---	
A	US 5 114 706 A (DUVEL LANE A) 19 mai 1992 (1992-05-19) ---	
A	EP 0 406 042 A (OREAL) 2 janvier 1991 (1991-01-02) ---	
A	US 5 464 452 A (JOHNSON GRANNIS S ET AL) 7 novembre 1995 (1995-11-07) ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 février 1997 (1997-02-28) & JP 08 252447 A (SHISEIDO CO LTD), 1 octobre 1996 (1996-10-01) abrégé ---	
A	EP 0 970 685 A (OREAL) 12 janvier 2000 (2000-01-12) ---	
A	WO 00 31154 A (SOFITECH NV ; SCHLUMBERGER CA LTD (CA); MONFREUX NATHALIE (FR); SCH) 2 juin 2000 (2000-06-02) cité dans la demande ---	
A	EP 0 750 899 A (SHISEIDO CO LTD) 2 janvier 1997 (1997-01-02) cité dans la demande ---	
A	US 5 089 578 A (VALINT PAUL L ET AL) 18 février 1992 (1992-02-18) cité dans la demande -----	

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4460732	A	17-07-1984	CA 1216991 A1	20-01-1987
			EP 0099179 A2	25-01-1984
			JP 59008748 A	18-01-1984
			ZA 8304503 A	29-02-1984
US 4861499	A	29-08-1989	AU 2367388 A	13-04-1989
			BR 8805245 A	30-05-1989
			CA 1331903 A1	06-09-1994
			CN 1041770 A	02-05-1990
			EP 0311799 A1	19-04-1989
			HU 49374 A2	28-09-1989
			MX 165483 B	13-11-1992
			NO 176183 B	07-11-1994
US 5932201	A	03-08-1999	FR 2729852 A1	02-08-1996
			AT 163538 T	15-03-1998
			AU 674640 B2	02-01-1997
			AU 4201496 A	08-08-1996
			BR 9600510 A	30-12-1997
			CA 2168323 A1	31-07-1996
			CN 1138450 A	25-12-1996
			DE 69600174 D1	09-04-1998
			DE 69600174 T2	10-06-1998
			DK 723772 T3	21-12-1998
			EP 0723772 A1	31-07-1996
			ES 2116132 T3	01-07-1998
			GR 3026421 T3	30-06-1998
			HU 9600193 A2	28-04-1997
			JP 2960344 B2	06-10-1999
			JP 8231355 A	10-09-1996
			KR 190936 B1	01-06-1999
			PL 312526 A1	05-08-1996
			RU 2135157 C1	27-08-1999
EP 0823250	A	11-02-1998	JP 10067624 A	10-03-1998
			EP 0823250 A2	11-02-1998
			JP 10101537 A	21-04-1998
			TW 434026 B	16-05-2001
			US 5817155 A	06-10-1998
EP 0815843	A	07-01-1998	FR 2750330 A1	02-01-1998
			BR 9702517 A	15-09-1998
			CA 2209403 A1	28-12-1997
			EP 0815843 A1	07-01-1998
			JP 3073465 B2	07-08-2000
			JP 10067640 A	10-03-1998
			US 6287543 B1	11-09-2001
			US 2002028226 A1	07-03-2002
EP 1055406	A	29-11-2000	FR 2794125 A1	01-12-2000
			BR 0001817 A	06-02-2001
			EP 1055406 A2	29-11-2000
			JP 2001019850 A	23-01-2001
US 5114706	A	19-05-1992	US 5034218 A	23-07-1991
			AT 129403 T	15-11-1995
			AU 639810 B2	05-08-1993
			AU 8040491 A	16-01-1992



Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5114706	A		CA 2046994 A1	14-01-1992
			DE 69114063 D1	30-11-1995
			DE 69114063 T2	04-04-1996
			DK 466184 T3	04-12-1995
			EP 0466184 A2	15-01-1992
			FI 913385 A , B,	14-01-1992
			IL 98789 A	12-09-1996
			JP 4230310 A	19-08-1992
			MX 9100187 A1	28-02-1992
			NO 180565 B	03-02-1997
			NZ 238933 A	26-03-1993
			ZA 9105124 A	27-05-1992
EP 0406042	A	02-01-1991	LU 87534 A1	18-02-1991
			AT 116538 T	15-01-1995
			CA 2018628 A1	09-12-1990
			DE 69015711 D1	16-02-1995
			DE 69015711 T2	20-07-1995
			EP 0406042 A2	02-01-1991
			ES 2067705 T3	01-04-1995
			JP 2753763 B2	20-05-1998
			JP 3079655 A	04-04-1991
			US 5318995 A	07-06-1994
US 5464452	A	07-11-1995	EP 0760030 A1	05-03-1997
			WO 9530794 A1	16-11-1995
			US 5525125 A	11-06-1996
JP 08252447	A	01-10-1996	AUCUN	
EP 0970685	A	12-01-2000	FR 2780882 A1	14-01-2000
			AU 723806 B2	07-09-2000
			AU 3677799 A	03-02-2000
			BR 9903081 A	09-05-2000
			CN 1246331 A	08-03-2000
			EP 0970685 A1	12-01-2000
			HU 9902331 A2	28-03-2000
			JP 2000063248 A	29-02-2000
			ZA 9904142 A	23-12-1999
WO 0031154	A	02-06-2000	WO 0031154 A1	02-06-2000
			AU 1245999 A	13-06-2000
			EP 1133526 A1	19-09-2001
			NO 20012539 A	20-07-2001
EP 0750899	A	02-01-1997	JP 9020615 A	21-01-1997
			JP 9040584 A	10-02-1997
			JP 9136825 A	27-05-1997
			JP 9136826 A	27-05-1997
			JP 9141079 A	03-06-1997
			JP 9141080 A	03-06-1997
			JP 9141081 A	03-06-1997
			EP 0750899 A2	02-01-1997
US 5089578	A	18-02-1992	US 5100953 A	31-03-1992

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**